

SENSOR ION Al^{3+} OPTIK BERASASKAN ERIOKROM SIANIN R TERPEGUN DALAM MEMBRAN POLIMER TERANGKUM UMMENGUNAKAN PRINSIP PENGUKURAN SERAPAN

(An Optical Sensor For Al^{3+} Ion Based on Immobilized Eriochrome Cyanine R
in Polymer Inclusion Membrane using Absorption Sensing Principle)

Faiz Bukhari Mohd Suah^{1*}, Musa Ahmad², Lee Yook Heng³

¹*Sensors Research Unit, School of Chemical Sciences,*

Universiti Sains Malaysia, 11800 Minden, Pulau Pinang, Malaysia

²*Faculty of Science and Technology,*

Universiti Sains Islam Malaysia, 71800 Nilai, Negeri Sembilan, Malaysia

³*School of Chemical Science and Food Technology, Faculty of Science and Technology.*

Universiti Kebangsaan Malaysia, 43600 UKM Bangi, Selangor, Malaysia

*Pengarang Utama: fsuah@usm.my

Received: 7 February 2021 ; Accepted: 18 March 2021; Published: xx April 2021

Abstrak

Sensor optik bagi pengesanan ion aluminium (Al^{3+}) berasaskan reagen terpegun dalam membran polimer terangkum (PIM) telah dibangunkan dalam kajian ini. Sensor ini menggunakan eriochrom sianin R (ESR) sebagai reagen dan prinsip pengukuran serapan sebagai kaedah pengesanan ion Al^{3+} . Bahan sensor PIM yang digunakan dalam kajian ini mengandungi selulosa triasetat 60% berat (m/m): Aliquat 336 30% berat (m/m): dioktil ftalat 10% berat (m/m) dan ESR dengan kepekatan $5.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Sensor berasaskan PIM ini menghasilkan rangsangan yang lebih tinggi berbanding sensor tidak berasaskan PIM. Masa optimum rangsangan sensor ialah pada lima minit dengan nilai pH optimum 6.0. Sensor ini memberikan julat rangsangan linear pada julat kepekatan ion Al^{3+} 7.41×10^{-6} - $4.44 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, dengan had pengesanan terendah $5.63 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Sifat kepilahan yang tinggi kepada ion Al^{3+} turut ditunjukkan oleh sensor ini kecuali gangguan minima daripada ion Be^{2+} dan Fe^{3+} . Akhir sekali, sensor ini telah digunakan bagi penentuan ion Al^{3+} dalam beberapa sampel air semula jadi. Keputusan analisis menunjukkan sensor ini mampu menghasilkan keputusan yang setara dengan spektrofotometer serapan atom konvensional.

Kata kunci: sensor Al^{3+} , Aliquat 336, eriochrom sianin R, membran polimer terangkum

Abstract

An optical sensor for aluminium ion (Al^{3+}) based on immobilized reagent in polymer inclusion membrane (PIM) was developed in this study. This sensor utilized eriochrome cyanine R (ECR) as its reagent and absorption sensing principle as the method for Al^{3+} ion sensing. PIM's sensing material used in this study consists of cellulose triacetate 60% mass (m/m): Aliquat 336 30% mass (m/m): dioctyl phthalate 10% mass (m/m) and ECR with concentration of $5.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. This sensor which based on immobilized PIM produced higher response compared to sensor based on non-immobilized PIM. Optimum response time of this sensor was five minutes with an optimum pH value of 6.0. This sensor also produced a linear response range for Al^{3+} ion

concentration of 7.41×10^{-6} - 4.44×10^{-4} mol L^{-1} , with detection limit of 5.63×10^{-6} mol L^{-1} . High selectivity towards Al^{3+} ion was also demonstrated by this sensor, except minimal interferences from Be^{2+} and Fe^{3+} ions. Finally, this sensor was applied for the determination of Al^{3+} ion in natural water samples. Results shows this sensor is capable of producing comparable output to conventional atomic absorption spectrophotometer.

Keywords: Al^{3+} sensor, Aliquat 336, eriochrome cyanine R, polymer inclusion membrane

Pengenalan

Dalam tiga dekad yang lepas, pencemaran ion aluminium(III) (Al^{3+}), dalam sumber air semula jadi dan air minuman telah mendapat perhatian daripada banyak pihak kerana kesan toksik dan biologi yang berpunca daripada ion Al^{3+} [1]. Kehadiran ion Al^{3+} adalah sangat rendah di dalam sumber air semula jadi, namun sejumlah ion Al^{3+} telah digunakan sebagai agen penggumpalan bagi proses rawatan air bagi tujuan kegunaan domestik yang seterusnya meningkatkan kandungan ion Al^{3+} di dalam air terawat. Sebelum ini, ion Al^{3+} telah dikategorikan sebagai logam yang tidak toksik kepada kesihatan manusia, namun beberapa kajian yang dijalankan dalam jangka masa yang panjang telah mendedahkan bahawa ion Al^{3+} berpotensi meningkatkan risiko penyakit saraf dan pelembutan tulang, penyakit Alzheimer, penyakit Parkinson, masalah buah pinggang, kelahiran pra-matang bagi ibu mengandung dan kecacatan kepada bayi semasa dilahirkan [2,3]. Justeru, satu pendekatan baharu perlu dilakukan bagi mengesan kehadiran ion Al^{3+} pada peringkat awal bagi mengelakkan kesan toksik ion Al^{3+} kepada manusia khususnya.

Dalam kajian ini, sensor kimia optik berasaskan reagen eriochrom sianin R (ESR) terpegun dalam membran polimer terangkum (PIM) untuk analisis kuantitatif ion Al^{3+} menggunakan prinsip pengukuran serapan telah dibangunkan. Tindak balas ini adalah berasaskan kepada pembentukan kompleks antara ESR terpegun dalam PIM dengan ion Al^{3+} dan disertai kehadiran pengeksrak, Aliquat 336. Pemegunan reagen menggunakan polimer selulosa triasetat (CTA) pemplastik, dimana molekul ESR serta Aliquat 336 diperangkap ke dalam matrik polimer yang telap dan hidrofobik bagi membolehkan analit menyerap masuk dan bertindak balas dengan reagen dengan pantas.

Diketahui bahawa antara masalah utama pembangunan sensor kimia optik adalah larut resap reagen daripada penyokong. Bagi mengelakkan ESR melarut resap ke dalam larutan akueus, reagen ini dipegunkan ke dalam matrik polimer pemplastik. Selain itu, masalah ini turut diatasi dengan penambahan Aliquat 336 ke dalam matrik polimer tersebut. Artikel ini membincangkan analisis kuantitatif ion Al^{3+} dengan menggunakan sensor kimia optik yang dibina. Akhir sekali, sensor kimia ini diaplikasikan untuk menentukan kandungan ion Al^{3+} di dalam sampel air semula jadi, iaitu air tasik dan air sungai.

Bahan dan Kaedah

Bahan kimia yang digunakan dalam eksperimen ini adalah aluminium (Fluka), ESR (BDH), Aliquat 336 (Aldrich), dioktil ftalat (DOP) (Fluka), poli(vinil klorida) (PVC) (berat molekul 200000) (Sigma-Aldrich), etanol 95% (Hmbg. Chem.), asid asetik (CH_3COOH), asid nitrik (HNO_3) dan diklorometana (DCM) (Aldrich) dan natrium asetat (Analar). Manakala reagen lain seperti natrium klorida, asid etilenadiaminatetraasetik (EDTA), kalium sulfat dodekahidrat, berilium klorida, barium nitrat, kadmium sulfat, kobalt klorida, ferum(II) klorida, ferum(III) sulfat, magnesium sulfat, merkuri klorida, plumbum klorida dan zink sulfat diperolehi daripada Merck.

Peralatan yang digunakan dalam eksperimen ini ialah spektrofotometer UL-nampak dengan aksesori optik model Cary 100 (Varian) yang digunakan bagi semua pengukuran serapan PIM. Peralatan lain yang turut digunakan ialah pengacau magnet (Stuart Sci. SM 22 dan Wiggen Hauser) dan neraca penimbang (Sartorius). Pengukuran pH untuk penyediaan larutan penimbal dilakukan dengan menggunakan pH meter (Hanna Instrument HI2211) dan dikalibrasi menggunakan larutan penimbal piawai pH 4.0, 7.0 dan 10.0 (Hamilton). Spektrofotometer serapan atom (Perkin

Elmer AAnalyst 700) telah digunakan untuk tujuan validasi.

Bagi penyediaan PIM, larutan PVC disedia dengan melarutkan 300 mg PVC di dalam 10 mL DCM. Satu larutan berasingan yang mengandungi 150 mg Aliquat 336 dan 50 mg DOP juga disediakan dengan melarutkannya di dalam 5 mL DCM. Kemudian kedua-dua set larutan dicampur dan dikacau selama 2 jam dengan pengacau magnet sehingga homogen. Campuran homogen ini dituangkan ke dalam piring petri berdiameter 9 cm yang mempunyai permukaan bawah yang rata. Selepas itu, piring petri ini diletakkan di atas permukaan meja yang rata bagi membolehkan membran yang seragam terbentuk. Selepas DCM dibiarkan tersejat daripada larutan tuangan selama 48 jam, membran yang lutsinar dan homogen dikeluarkan daripada piring petri. Membran ini dibilas dengan air ternyahion sebanyak tiga kali. Kemudian membran dicelup dan dikacau di dalam 20 mL larutan ESR yang berkepekatan $5.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ selama dua jam bagi membolehkan penghasilan warna yang seragam. Membran dibilas sekali lagi dengan air ternyahion sebanyak tiga kali untuk menyingkirkan reagen dan pelarut yang tidak terperangkap di dalam membran. Membran dipotong dan disediakan pada luas $2 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ bagi tujuan analisis dan kajian pencirian.

Pada awalnya, PIM berukuran $2 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ dicelupkan ke dalam 25 mL larutan ion Al^{3+} yang ditimbal pada pH 6.0 dan dikacau selama lima minit. Selepas itu, PIM dibilas dengan air ternyahion, dikeringkan dengan tisu dan diletakkan ke dalam dinding sel kuartza ($3 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$) bagi proses pengukuran serapan. Spektrum serapan bagi PIM dengan kehadiran ion Al^{3+} dalam larutan penimbal pH 6.0 direkod dengan menggunakan spektrofotometer UL-nampak pada panjang gelombang 400-700 nm. Spektrum serapan bagi sensor tersebut sebelum dan selepas bertindak balas dengan ion Al^{3+} direkodkan untuk mendapatkan perbezaan serapan. Rangsangan bagi sensor yang dibangunkan telah dikaji pada panjang gelombang 618 nm untuk setiap pencirian yang dilakukan.

Pengoptimuman parameter penting lain seperti komposisi optimum PIM, kesan kepekatan Aliquat 336,

kesan kepekatan morin, kesan pH, masa rangsangan keadaan mantap, julat dinamik sensor, kestabilan foto sensor, kebolehan dan kebolehasian sensor, penjanaan semula dan kesan gangguan ion turut dijalankan.

Kajian validasi dilakukan untuk menguji kebolehan sensor bagi analisis kuantitatif ion Al^{3+} dalam sampel sebenar, iaitu air semula jadi. Analisis dilakukan menggunakan dua sampel air semula jadi, iaitu air tasik dan air sungai. Sampel air tersebut diperolehi dari Tasik Presint 18 dan Tasik Presint 2, Putrajaya dan Sungai Langat, Bandar Baru Bangi. Pada awalnya, semua sampel diambil dan disimpan terus ke dalam botol polietilena 1000 mL. Selepas itu, 2 mL HNO_3 70% (v/v) ditambahkan ke dalam botol sampel bagi tujuan pengawetan. Proses analisis sampel dilakukan terus, iaitu sekurang-kurangnya 2 jam daripada sampel diambil bagi mengurangkan perubahan fisiokimia sampel air tersebut. Sebanyak 50 mL sampel air diambil dan dituras dengan kertas turas. Kemudian 15 mL sampel air yang telah dituras ini ditambahkan dengan larutan penimbal pH 6.0 dan dicairkan ke dalam kelalang isipadu 25 mL. Sampel kemudiannya ditindakbalaskan dengan PIM yang disedia dan bacaan serapan direkodkan. Proses penyediaan sampel air ini dilakukan pada suhu bilik 25°C . Perolehan semula nilai kepekatan ion Al^{3+} menggunakan sensor yang dibangunkan dalam sampel air semula jadi dibandingkan dengan nilai kepekatan sebenar ion Al^{3+} yang ditambah untuk mendapatkan peratus perolehan semula.

Keputusan dan Perbincangan

ESR adalah reagen yang akan memberikan perubahan warna apabila membentuk kompleks dengan kation seperti Al^{3+} , Fe^{3+} , Be^{2+} dan Cu^{2+} dalam julat pH 4.0 - 6.0 [4]. Apabila PIM yang dibangunkan ini dimasukkan ke dalam larutan ion Al^{3+} , perubahan warna daripada hijau kepada biru dapat diperhatikan. Rajah 1 menunjukkan spektrum serapan sensor kawalan PIM (mengandungi CTA: Aliquat 336: DOP: ESR) tanpa kehadiran ion Al^{3+} , sensor bukan PIM (mengandungi CTA: DOP: ESR) dengan kehadiran ion Al^{3+} dan sensor menggunakan PIM (mengandungi CTA: Aliquat 336: DOP: ESR) dengan kehadiran ion Al^{3+} . Serapan maksimum sensor kawalan PIM tanpa kehadiran ion

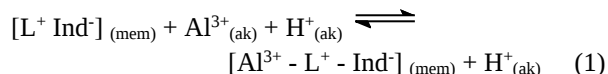
Al^{3+} , sensor bukan PIM dan sensor menggunakan PIM dengan kehadiran ion Al^{3+} masing-masing ialah pada 458 nm, 535 nm dan 618 nm.

Daripada Rajah 1, dapat diperhatikan bahawa satu perubahan batokromik berlaku dalam spektrum serapan sensor kawalan dan spektrum serapan sensor menggunakan PIM yang bertindak balas dengan ion Al^{3+} , iaitu daripada panjang gelombang 535 nm kepada 618 nm. Fenomena yang unik ini berpunca daripada kehadiran Aliquat 336 di dalam sensor menggunakan PIM tersebut. Kehadiran Aliquat 336 ini telah mengubah persekitaran mikro berlaku tindak balas antara ion Al^{3+} dan ESR yang akhirnya akan menyebabkan berlakunya perubahan panjang gelombang berlaku tindak balas, sama seperti yang telah dilaporkan oleh Mohd Suah et al. [5]. Perubahan panjang gelombang tindak balas ini sebenarnya membuktikan bahawa satu kompleks ternari yang baharu terbentuk iaitu kompleks $\text{ESR} - \text{Al}^{3+} - \text{Aliquat 336}$ [6].

Selain daripada itu, serapan sensor menggunakan PIM dengan kehadiran ion Al^{3+} adalah hampir dua kali lebih tinggi berbanding serapan sensor bukan PIM. Fenomena ini adalah pemerhatian penting yang diperoleh dalam kajian ini. Perkara ini berlaku disebabkan oleh peranan yang dilakukan oleh Aliquat 336. Interaksi elektrostatik antara reagen anionik (ESR) dengan pengekstrak kationik (Aliquat 336) berlaku pada kumpulan yang bercas negatif yang hadir pada reagen ESR iaitu kumpulan SO_3^- dan COO^- . Interaksi elektrostatik yang berlaku secara berterusan ini serta kesan pelarutan tambahan yang turut berlaku telah menyumbang kepada berlakunya peningkatan serapan maksimum kompleks ternari ini [7, 8].

Pengekstrak yang digunakan dalam kajian ini iaitu Aliquat 336 adalah pengekstrak yang sering digunakan bagi kajian ekstraksi dan pengangkutan ion logam [4]. Dalam kajian ini, reagen ESR akan membentuk ikatan ionik yang kuat dengan Aliquat 336 disebabkan oleh pemasangan ion antara cas negatif kumpulan sulfonik ESR dengan cas positif kumpulan ammonium kuaternari Aliquat 336. Apabila PIM didedahkan kepada larutan ion Al^{3+} , proses pertukaran dan pengekstrakan ion Al^{3+}

ke dalam fasa membran PIM berlaku serentak di mana proton daripada membran dilepaskan ke dalam larutan Al^{3+} . Persamaan tindak balas ini ditunjukkan dalam persamaan 1:



dimana L adalah Aliquat 336, Ind adalah reagen ESR dan subskrip mem dan ak masing-masing merujuk kepada fasa membran dan fasa akueus.

Sebagai tambahan, kepekaan sensor ini turut didorong oleh penggunaan CTA sebagai matriks penyokong. Pemegungan reagen penunjuk di dalam matriks penyokong seperti hydrogel, poli (vinil klorida) (PVC) dan CTA akan menyumbang kepada peningkatan kepekaan sensor kimia optik tersebut. Kepekaan sensor kimia optik ini sebenarnya disumbang oleh sifat CTA itu sendiri iaitu mempunyai liang yang banyak dan boleh dikawal saiznya dengan menggunakan pemplastik yang sesuai. Liang ini kemudiannya akan dipenuhi oleh reagen serta pengekstrak. Penambahan kuantiti reagen dan pengekstrak terpegun akan membolehkan lebih banyak analit membentuk kompleks ternari dengannya dan seterusnya akan meningkatkan bacaan serapan sensor [9].

Keputusan daripada Jadual 1 menunjukkan bahawa PIM IV, yang mempunyai komposisi CTA 60% berat (m/m): Aliquat 336 30% berat (m/m): DOP 10% berat (m/m) dan $\text{ESR } 5.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ memberikan bacaan serapan tertinggi berbanding PIM lain. Menurut Makowka dan Pospiech (2019) dalam kajian pengangkutan ion lanthanum(III) menggunakan PIM, komposisi pengekstrak yang optimum bagi membran menggunakan CTA adalah sekitar 30 - 40% berat (m/m) daripada jisim PIM [10]. CTA yang mempunyai kumpulan hidroksil dan asetil dalam strukturnya mampu membentuk ikatan hidrogen yang kuat dengan Aliquat 336. Pembentukan ikatan hidrogen ini seterusnya akan menyumbang kepada keupayaan CTA untuk menampung komposisi Aliquat 336 sehingga kepada 40% berat (m/m) daripada jisim PIM selain daripada turut mendorong kepada pembentukan membran yang homogen dan lutsinar.

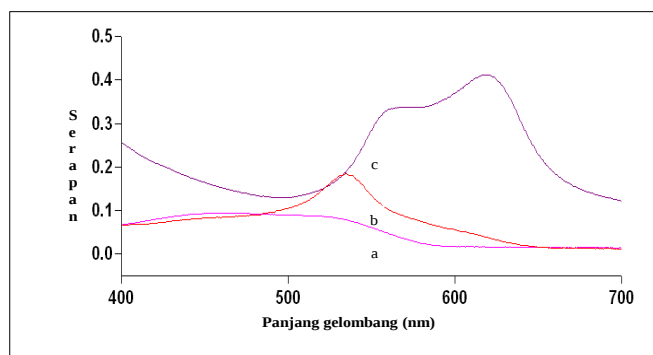
Selain daripada itu, dapat diperhatikan juga bahawa PIM yang disediakan dalam kajian ini juga boleh disediakan tanpa menggunakan pemplastik (PIM I dan III). Keputusan ini membuktikan bahawa Aliquat 336 mampu berfungsi sebagai pemplastik walaupun menggunakan penyokong yang berlainan, sama ada PVC atau CTA. Aliquat 336 berupaya bertindak sebagai pemplastik dalam PIM yang mempunyai CTA sebagai penyokong kerana ia memiliki sifat seperti sifat lipofilik yang tinggi, berupaya untuk membentuk ikatan hidrogen dengan CTA serta keupayaan CTA untuk mengambil bahagian dalam interaksi dwikutub-dwikutub [11].

Jadual 1 turut menunjukkan bahawa komposisi jisim Aliquat 336 di dalam PIM amat mempengaruhi bacaan serapan sensor. Dapat diperhatikan bahawa apabila komposisi jisim Aliquat 336 bertambah sehingga kepada 30% berat (m/m), bacaan serapan sensor turut bertambah kecuali bagi PIM III dan IX. Penjelasan yang boleh diberikan oleh penurunan bacaan serapan sensor bagi PIM III adalah kerana Aliquat 336 dengan komposisi jisim 30% berat (m/m) adalah komposisi yang optimum bagi membolehkan proses pertukaran ion dan ko-pengekstrakan ion Al^{3+} ke dalam PIM berlaku. Komposisi jisim Aliquat 336 yang melebihi 30% berat (m/m) pula tidak akan menyumbang kepada peningkatan bacaan serapan kerana kuantiti Aliquat 336 yang terdapat di dalam PIM adalah tepu. Manakala bagi PIM IX pula, komposisi jisim Aliquat 336 yang terlalu tinggi menyebabkan membran yang homogen, fleksibel dan lutsinar langsung tidak terbentuk. Pemerhatian yang hampir sama juga pernah dilaporkan oleh Radzyminska-Lenarcik et al. (2020) dalam kajian pengangkutan ion Zn^{2+} merentasi PIM yang menggunakan CTA sebagai penyokong. Mereka melaporkan bahawa CTA hanya mampu membentuk membran yang homogen dan memberikan bacaan kadar pengangkutan ion Zn^{2+} yang maksimum apabila komposisi jisim pengeksrak yang digunakan adalah kurang daripada 50% berat (m/m) [12]. Perkara ini berlaku kerana liang CTA tidak mampu untuk menampung kuantiti Aliquat 336 yang berlebihan.

Selain daripada jenis penyokong dan reagen, teknik pemegunan dan nilai pH optimum tindak balas sensor,

satu lagi parameter utama iaitu kuantiti reagen terpegun perlu juga diberi perhatian. Dalam kajian ini, didapati kuantiti ESR terpegun amat mempengaruhi rangsangan sensor ion Al^{3+} optik yang dibina. Rajah 2 menunjukkan satu corak keputusan yang menarik iaitu apabila kepekatan awal ESR meningkat, rangsangan sensor terhadap ion Al^{3+} turut meningkat sehingga kepekatan ESR awal mencapai $5.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Apabila kepekatan awal ESR ditingkatkan lagi, diperhatikan rangsangan sensor tidak mengalami sebarang perubahan. Perkara ini sudah dijangka kerana reagen terpegun lebih cenderung untuk bertembung sesama sendiri pada kepekatan yang terlalu tinggi [13]. Oleh itu, kepekatan ESR $5.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ telah dipilih bagi proses pemegunan reagen di dalam PIM.

Perubahan serapan sensor berasaskan PIM terhadap perubahan nilai pH pada panjang gelombang 618 nm turut dikaji. Kesan perubahan nilai pH terhadap rangsangan sensor pada kepekatan ion Al^{3+} $7.41 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ dijalankan dengan mengukur serapan sensor pada julat pH 3.0 - 7.5. Keputusan kajian menunjukkan bahawa serapan maksimum sensor berlaku pada nilai pH 6.0 (Rajah 3). Pada nilai pH yang tinggi, iaitu pada pH neutral dan beralkali, bacaan serapan sensor didapati menurun. Perkara ini berlaku disebabkan oleh kecenderungan kompleks ESR - Al^{3+} untuk membentuk kompleks ESR - Al^{3+} - OH, kesan daripada kehadiran ion OH^- dalam larutan beralkali. Menurut Abdullah et al. (2017), fenomena ini dikenali sebagai pemendakan hidroksida atau hidrolisis ion [14]. Bagi nilai pH yang rendah iaitu kurang daripada pH 4.0 bacaan serapan sensor didapati turut menurun. Bacaan serapan sensor yang menurun ini menunjukkan kepekaan rangsangan sensor juga berkurangan. Perkara ini berlaku kerana reagen cenderung untuk mengalami protonasi ion yang menyebabkan reagen kurang reaktif untuk membentuk ikatan dengan ion logam [4]. Oleh itu, pH 6.0 telah dipilih sebagai nilai pH tindak balas bagi kajian seterusnya.



Rajah 1. Spektrum serapan (a) sensor kawalan PIM (mengandungi CTA: Aliquat 336: DOP: ESR) tanpa kehadiran ion Al^{3+} , (b) sensor bukan PIM (mengandungi CTA: DOP: ESR) dengan kehadiran ion Al^{3+} dan (c) sensor menggunakan PIM (mengandungi CTA: Aliquat 336: DOP: ESR) dengan kehadiran ion Al^{3+} . Keadaan eksperimen: $[Al^{3+}] = 7.41 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[ESR] = 5.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, pH = 6.0

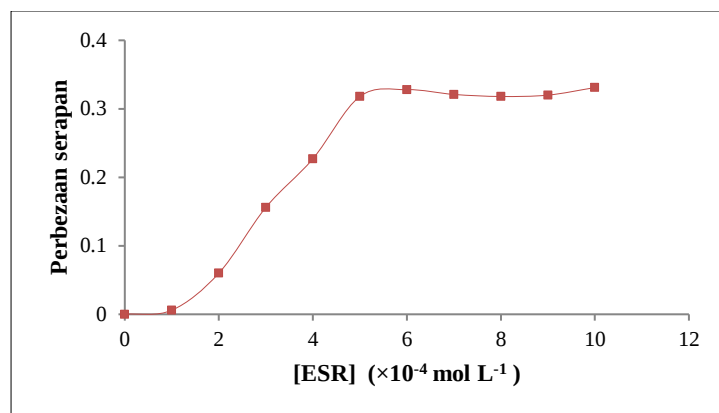
Jadual 1. Komposisi PIM yang disediakan dalam kajian ini

Membran	CTA (mg)	Aliquat 336 (mg)	DOP (mg)	Komposisi (% Berat)	Serapan Maksimum ^a
I	350	150	-	70:30:00	0.33
II	350	100	50	70:20:10	0.27
III	300	200	-	60:40:00	0.36
IV	300	150	50	60:30:10	0.41
V	300	100	100	60:20:20	0.28
VI	300	50	150	60:10:30	0.24
VII	250	150	100	50:30:20	0.36
VIII	250	100	150	50:20:30	0.34
IX	250	250	-	50:50:00	Membran tidak terhasil
X ^b	300	-	200	60:00:40	0.18 ^c

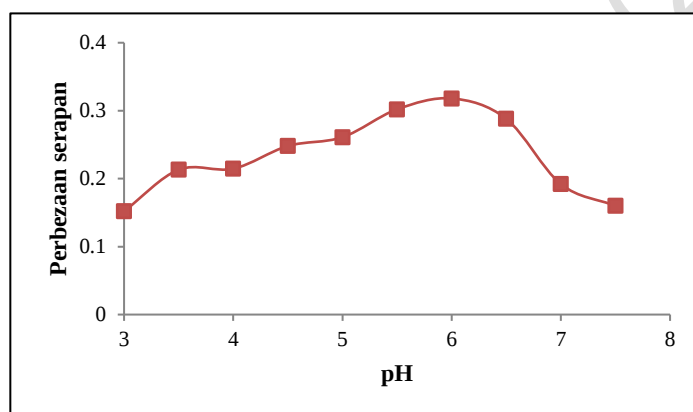
^aSerapan diukur pada 618 nm, $[Al^{3+}] = 7.41 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, pH = 6.0

^bSensor bukan PIM (mengandungi CTA: DOP: ESR)

^cSerapan diukur pada 535 nm, $[Al^{3+}] = 7.41 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, pH = 6.0



Rajah 2. Kesan kepekatan awal ESR untuk pemegunan terhadap rangsangan sensor apabila ditindak balas dengan ion Al^{3+} . Keadaan eksperimen: $[\text{Al}^{3+}] = 7.41 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, pH 6.0



Rajah 3. Kesan pH terhadap rangsangan sensor apabila ditindak balas dengan ion Al^{3+} . Keadaan eksperimen: $[\text{Al}^{3+}] = 7.41 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

Keputusan yang ditunjukkan dalam Rajah 4 membuktikan masa rangsangan keadaan mantap bagi tindak balas sensor ini amat bergantung kepada kepekatan ion Al^{3+} yang dikaji. Masa rangsangan keadaan mantap bagi ion Al^{3+} berkepekatan rendah mengambil masa yang lebih lama berbanding kepekatan yang tinggi. Bagi ion Al^{3+} berkepekatan $7.41 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, masa rangsangan mantap yang diperoleh adalah selepas 7 minit tindak balas manakala bagi ion Al^{3+} berkepekatan $5.50 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ pula masa rangsangan mantap yang dicerap adalah selepas 9 minit tindak balas. Oleh kerana masa rangsangan keadaan mantap bagi tindak balas sensor ini agak panjang, penentuan masa rangsangan berasaskan kaedah kinetik telah digunakan.

Kaedah kinetik dalam kajian sensor adalah suatu kaedah dimana bacaan serapan direkodkan selepas satu tempoh masa yang ditetapkan [15]. Pada kebiasaannya, tindak balas kimia antara reagen dan analit telah berlaku dan hampir mencapai tahap optimum tindak balas. Kelebihan penggunaan kaedah kinetik dalam pemilihan masa rangsangan keadaan mantap telah digunakan oleh beberapa penyelidik sebelum ini. Menurut Du dan Xie (2021), penggunaan kaedah kinetik dalam aplikasi sensor kimia optik memberikan kelebihan seperti tempoh pengesanan analit yang lebih singkat serta sesuai digunakan bagi sensor optik yang melibatkan penggunaan teknik pelindapan pendarfluor [15]. Berdasarkan keputusan yang diperoleh, masa

pengukuran serapan sensor yang dipilih adalah selepas 5 minit masa rangsangan tindak balas.

Keputusan ujikaji menunjukkan serapan sensor yang bertindak balas dengan ion Al^{3+} berkepekatan $7.41 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ meningkat hampir sekali ganda apabila larutan ion Al^{3+} dikacau berbanding dengan serapan sensor bagi larutan ion Al^{3+} yang tidak dikacau (Rajah 5). Diperhatikan juga bacaan serapan oleh sensor menjadi malar selepas larutan analit dikacau selama 5 minit. Perkara ini berlaku kerana semua reagen ESR terpegun telah bertindak balas dengan ion Al^{3+} . Oleh itu, semua ujikaji dijalankan selepas PIM dikacau di dalam larutan ion Al^{3+} selama 5 minit.

Diketahui bahawa kesan penguraian foto boleh menyumbang kepada pengurangan kepekaan sensor [16]. Oleh itu, kajian kesan kestabilan foto PIM dilakukan dengan merekodkan bacaan serapan PIM yang bertindak balas dengan ion Al^{3+} berkepekatan $7.41 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ untuk tempoh dua minggu. Hasil kajian menunjukkan PIM yang digunakan dalam kajian ini adalah stabil secara foto kerana tiada penurunan nilai serapan yang ketara diperhatikan (Rajah 6). Nilai RSD yang diperoleh ialah 2.32%.

Kestabilan foto sesuatu reagen terpegun di dalam penyokong polimer bergantung kepada beberapa faktor seperti struktur molekul reagen, jenis penyokong polimer yang digunakan dan teknik pemegunan reagen tersebut. Bagi PIM yang digunakan dalam kajian ini, kestabilan fotonya disumbang oleh teknik pemegunan reagen dan penggunaan pengekstrak yang bercas, iaitu Aliquat 336. Pemegunan reagen ESR secara pemerangkapan reagen di dalam PIM dengan menggunakan DOP sebagai pemplastik telah membolehkan ESR dipegun dan digunakan berulang kali tanpa mengalami masalah kelunturan reagen yang signifikan. DOP akan berfungsi untuk mengikat dan memerangkap reagen di dalam penyokong PVC supaya ia mempunyai ketahanan kimia dan fizikal yang kuat [17]. Sebagai tambahan, kehadiran Aliquat 336 turut menyumbang kepada kestabilan foto sensor yang dibina. Aliquat 336 ini akan berperanan untuk menstabilkan cas reagen penunjuk (ESR) serta turut bertindak sebagai pemplastik [13].

Keputusan kajian kebolehulangan dan kebolehasihan sensor adalah seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 7. Nilai RSD bagi kebolehulangan dan kebolehasihan sensor ini masing-masing ialah 1.82% dan 3.63%. Kedua-dua nilai RSD yang rendah ini membuktikan bahawa sensor yang dibina ini boleh memberikan bacaan yang konsisten dan tepat apabila proses pengukuran dilakukan pada keadaan yang sama [18]. Sebagai tambahan, tiada sebarang perubahan dilakukan terhadap struktur sensor yang digunakan dalam kajian ini iaitu semasa proses penyediaannya. Struktur sensor yang tidak mengalami perubahan ini akan turut menyumbang kepada penghasilan nilai RSD yang rendah bagi sifat kebolehasihan sensor.

Keputusan yang diperoleh dalam kajian ini menunjukkan larutan F^- 0.5 mol L^{-1} berupaya untuk menjana semula sensor ion Al^{3+} optik yang telah dibina. Rajah 8 menunjukkan purata masa yang diambil untuk proses penjanaan semula sensor bagi satu kitaran lengkap adalah sekitar 15 minit. Walaupun masa penjanaan semula sensor ini agak lama, namun dapat diperhatikan penggunaan larutan F^- sebagai larutan penjana telah berjaya mendorong sensor mencapai kembali rangsangan garis dasarnya. Keputusan nilai RSD kebolehasihan sensor selepas dijana semula sebanyak tiga kali ialah 3.58%. Nilai RSD yang rendah ini membuktikan bahawa sensor ini masih berupaya untuk menghasilkan bacaan yang konsisten dan tepat walaupun telah dijana secara berulang kali.

Dalam kajian ini, had toleransi telah didefinisikan sebagai kepekatan ion yang menyebabkan berlakunya ralat relatif yang kurang daripada $\pm 5\%$ nilai serapan sensor [19]. Oleh itu, beberapa jenis ion pengganggu telah ditambah kepada larutan ion Al^{3+} berkepekatan $7.41 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ bagi mengkaji kesan gangguan ion terhadap prestasi sensor.

Keputusan seperti yang ditunjukkan dalam Jadual 2 membuktikan masih terdapat beberapa ligan dan ion yang boleh menghasilkan gangguan kepada sensor tersebut. Seperti yang dijangka, EDTA dan fosfat menghasilkan ralat relatif yang lebih tinggi daripada ion F^- . Perkara ini berlaku kerana kedua-dua ligan ini mempunyai lebih daripada dua tapak yang boleh

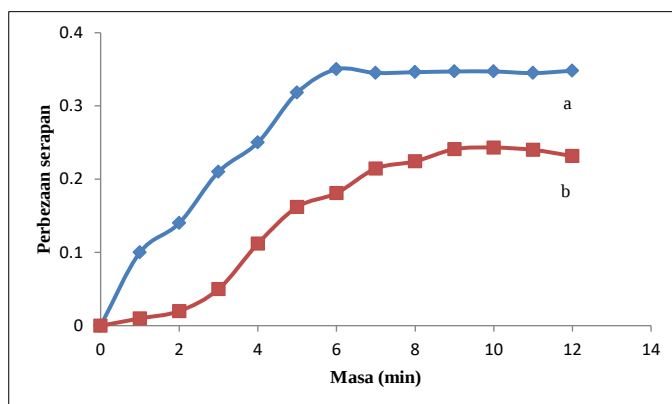
membentuk ikatan dengan ion Al^{3+} dan seterusnya membolehkan lebih banyak ion Al^{3+} membentuk ikatan dengannya [20]. Gangguan daripada kation yang signifikan hanya disumbang oleh kehadiran ion Be^{2+} dan Fe^{3+} yang hadir pada kepekatan yang tinggi. Kesan gangguan ini sememangnya sudah dijangkakan kerana ESR turut mampu membentuk kompleks yang stabil dengan kedua-dua kation tersebut [21]. Namun begitu, gangguan daripada ion pengganggu Be^{2+} dan Fe^{3+} ini masing-masing boleh diatasi dengan menggunakan agen penopeng [13-14, 22-23]. Manakala gangguan daripada kation lain adalah rendah dan tidak menghasilkan gangguan yang ketara walaupun hadir pada nisbah kepekatan yang lebih tinggi daripada ion Al^{3+} .

Tahap kepilihan sensor yang tinggi ini turut disumbang oleh kesan daripada pemegunan ESR di dalam PIM. Tahap kepilihan ini sebenarnya disumbang oleh beberapa faktor hasil daripada pemegunan reagen. Faktor tersebut adalah seperti pengurangan kebolehan ESR untuk membentuk kompleks dengan kation selain daripada ion Al^{3+} dan peningkatan tahap penelapan yang disediakan oleh CTA pempplastik [17].

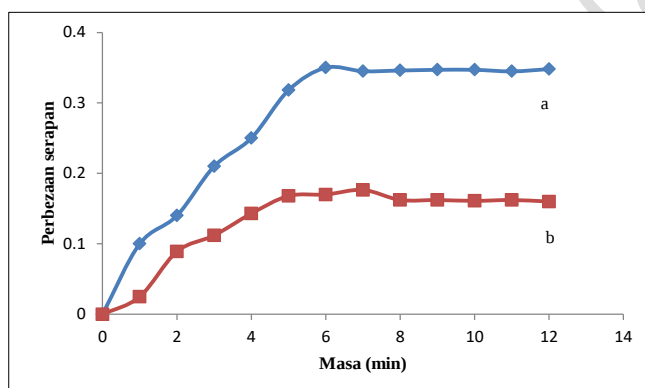
Rangsangan sensor terhadap kepekatan ion Al^{3+} yang berbeza ditunjukkan dalam Rajah 9. Graf perbezaan serapan sensor melawan kepekatan ion Al^{3+} menunjukkan rangsangan sensor adalah linear dalam julat kepekatan ion Al^{3+} 7.41×10^{-6} - 4.44×10^{-4} mol L⁻¹. Nilai LOD yang dikira berdasarkan kepekatan yang diberikan oleh purata isyarat pengukuran keamatan serapan reagen tanpa analit dan dicampurkan dengan tiga kali sisihan piawai bagi isyarat tersebut ialah 5.63×10^{-6} mol L⁻¹.

Keputusan ini membuktikan sensor menggunakan PIM ini adalah peka dan setanding dengan sensor ion Al^{3+} optik yang pernah dibangunkan oleh Nguyen et al. [24]. Rangsangan sensor tersebut adalah linear dalam julat 2-54 ppm (100 μM - 1 mM) ion Al^{3+} . Peningkatan kepekaan ini sebenarnya disumbang oleh kehadiran Aliquat 336 di dalam PIM. Aliquat 336 yang berfungsi sebagai pengekstrak telah berjaya menarik lebih banyak ion Al^{3+} di dalam larutan untuk membentuk kompleks berwarna dengan ESR di dalam PIM. Penambahan kuantiti kompleks ESR - ion Al^{3+} akan meninggikan lagi keamatan spektrum serapan sensor dan seterusnya mendorong kepada peningkatan kepekaan sensor.

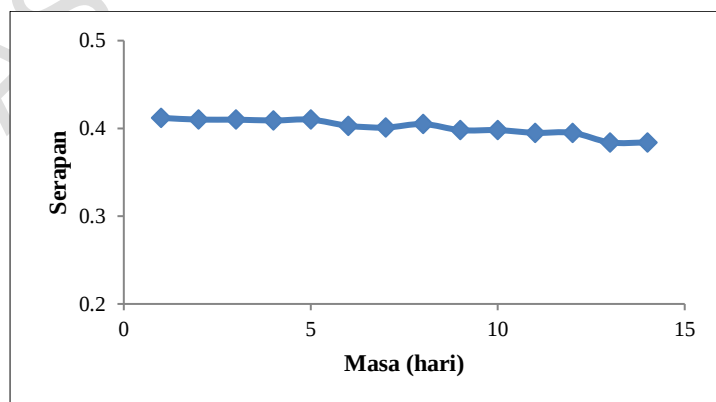
Untuk mengkaji prestasi sensor bagi penentuan ion Al^{3+} dalam sampel sebenar, ujian perolehan semula telah dijalankan. Jadual 3 menunjukkan keputusan peratus perolehan semula ion Al^{3+} oleh sensor ion Al^{3+} optik yang dibina. Bagi sampel air tasik di Presint 18 dan Presint 2 Putrajaya serta air Sungai Langat, purata peratus perolehan semula masing-masing ialah 104.9%, 106% dan 109.42%. Keputusan daripada jadual tersebut turut menunjukkan peratus perolehan semula bagi semua sampel adalah menghampiri 100%. Keputusan yang diperolehi membuktikan bahawa sensor yang dibangunkan ini tidak mengalami gangguan daripada ion pengganggu dengan ketara dengan peratus perolehan semula sensor kurang daripada 10% [25].



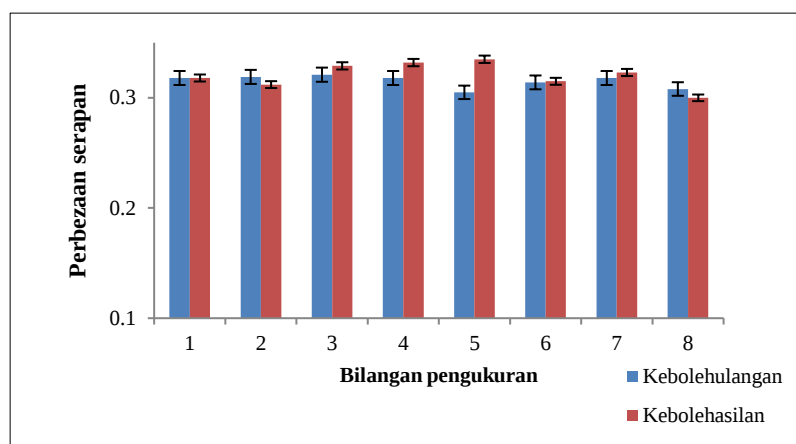
Rajah 4. Masa rangsangan keadaan mantap untuk sensor terhadap kepekatan ion Al^{3+} yang berbeza iaitu (a) $7.41 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ dan (b) $5.50 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$



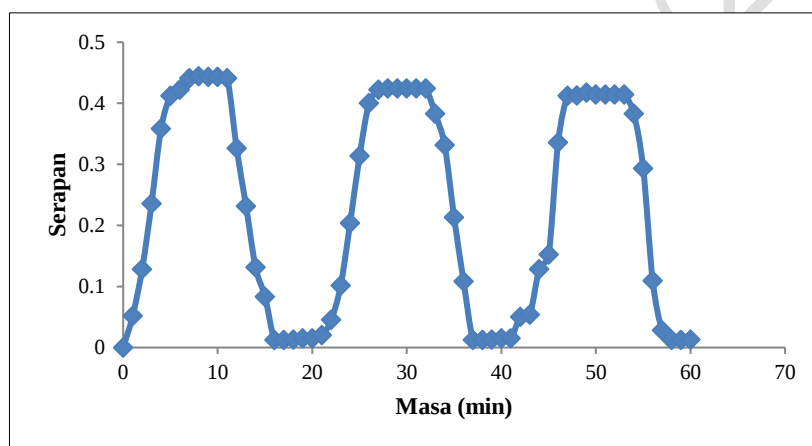
Rajah 5. Masa rangsangan mantap sensor bagi tindak balas dengan (a) larutan ion Al^{3+} yang dikacau dan (b) larutan ion Al^{3+} yang tidak dikacau



Rajah 6. Kestabilan foto sensor yang didedahkan kepada cahaya untuk tempoh 14 hari



Rajah 7. Kajian kebolehulangan dan kebolehasilan sensor terhadap ion Al^{3+} berkepekatan $7.41 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$



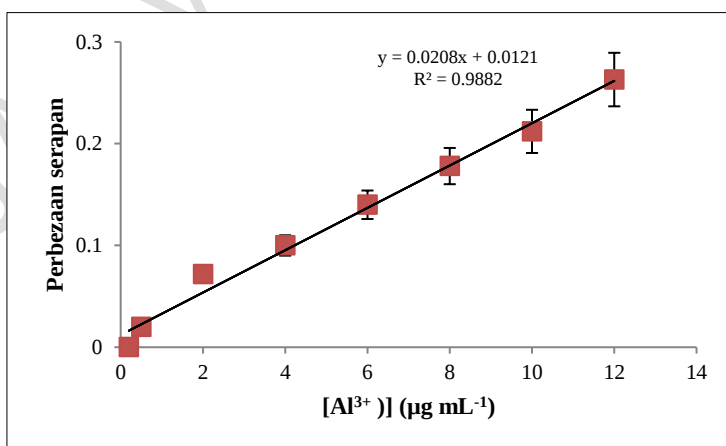
Rajah 8. Rangsangan serapan sensor pada panjang gelombang 618 nm apabila dijana semula dengan larutan F^- 0.5 mol L^{-1} .

Jadual 2. Kesan gangguan ion terhadap prestasi rangsangan serapan sensor

Ion	Nisbah Mol (Ion Al^{3+} :Ion)	Serapan	Ralat Relatif (%)
EDTA	1:1	± 0.30	- 27.18
	1:5	± 0.26	- 37.86
F^-	1:1	± 0.35	- 14.80
	1:5	± 0.34	- 17.48
PO_4^{2-}	1:1	± 0.31	- 24.27
	1:5	± 0.24	- 41.74
Be^{2+}	1:1	± 0.43	+ 5.22
	1:5	± 0.51	+ 24.22

Jadual 2 (cont'd). Kesan gangguan ion terhadap prestasi rangsangan serapan **sensor**

Ion	Nisbah Mol (Ion Al^{3+} :Ion)	Serapan	Ralat Relatif (%)
Ca^{2+}	1:1	± 0.44	+ 7.48
	1:5	± 0.46	+ 12.53
Cd^{2+}	1:1	± 0.42	+ 1.86
	1:5	± 0.43	+ 3.79
Co^{3+}	1:1	± 0.42	+ 2.48
	1:5	± 0.43	+ 4.13
Cu^{2+}	1:1	± 0.43	+ 4.80
	1:5	± 0.45	+ 9.06
Fe^{2+}	1:1	± 0.43	+ 3.64
	1:5	± 0.44	+ 6.21
Fe^{3+}	1:1	± 0.44	+ 6.30
	1:5	± 0.50	+ 21.40
Hg^{2+}	1:1	± 0.42	+ 1.74
	1:5	± 0.43	+ 4.51
Mg^{2+}	1:1	± 0.43	+ 4.80
	1:5	± 0.43	+ 5.41
Pb^{2+}	1:1	± 0.43	+4.60
	1:5	± 0.43	+520
Zn^{2+}	1:1	± 0.42	+ 2.41
	1:50	± 0.43	+ 5.08



Rajah 9. Julat dinamik ion Al^{3+} yang memberikan rangsangan sensor yang linear pada panjang gelombang 618 nm dan pH **6.0**

Jadual 3. Prestasi rangsangan sensor terhadap sampel air semula jadi yang ditambah dengan ion Al^{3+}

Sampel	Ion Al^{3+} Ditambah ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Ion Al^{3+} Yang Diperoleh AAS ($\mu\text{g mL}^{-1}$)(n=3)	Ion Al^{3+} Yang Diperoleh Sensor ($\mu\text{g mL}^{-1}$)(n = 3)	Perolehan Semula (%) (n = 3)
Tasik Presint 18	-	0.24 ± 0.03	-	-
	2.0	-	2.35 ± 5.08	104.90
Tasik Presint 2	-	0.29 ± 0.05	-	-
	4.0	-	4.33 ± 2.68	106.00
Sungai Langat	-	0.45 ± 0.03	-	-
	10.0	-	11.43 ± 0.05	109.40

Kesimpulan

Daripada kajian ini, boleh disimpulkan bahawa kepekaan sensor kimia optik untuk pengesanan ion Al^{3+} berasaskan prinsip pengukuran serapan boleh ditingkatkan dengan menggunakan sensor menggunakan PIM. Komposisi optimum PIM diperolehi dengan kandungan CTA 60% berat (m/m): Aliquat 336 30% berat (m/m): DOP 10% berat (m/m) dan dengan kepekatan ESR $5.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Masa rangsangan sensor yang ditetapkan selepas 5 minit. Rangsangan sensor yang maksimum diperolehi pada nilai pH 6.0. Sensor ini berjaya menghasilkan rangsangan linear terhadap kepekatan ion Al^{3+} dalam julat 7.41×10^{-6} - $4.44 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dengan nilai LOD yang dikira ialah $5.63 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Sensor ini boleh dijana semula dengan menggunakan larutan penjana F^- berkepekatan 0.5 mol L^{-1} . Sensor ini juga kepilahan kerana hanya kation Be^{2+} dan Fe^{3+} yang hadir pada nisbah molar yang tinggi sahaja didapati benar-benar mengganggu rangsangan sensor terhadap ion Al^{3+} . Kajian validasi prestasi sensor menunjukkan peratus perolehan semula sensor adalah dalam julat 104 - 109% dalam penentuan sampel air semula jadi dan ia membuktikan sensor ini boleh digunakan bagi aplikasi penentuan ion Al^{3+} di dalam sampel sebenar.

Penghargaan

Penulis ingin mengucapkan terima kasih kepada Universiti Sains Malaysia kerana membiaya penyelidikan ini melalui *Short Term Grant* (304 /

PKIMIA / 6315197) dan *Bridging Grant* (304 / PKIMIA / 6316215).

Rujukan

- Shetty, R., Vidya, C. S. N., Prakash, N. B., Lux, A. and Vaculik, M. (2021). Aluminium toxicity in plants and its possible mitigation in acid soils by biochar: A review. *Science of the Total Environment*, 765: 142-744.
- Yokel, R. A. (2020). Aluminum reproductive toxicity: a summary and interpretation of scientific reports. *Critical Reviews in Toxicology*, 50: 551-593.
- Dórea, J. G. (2020). Neurotoxic effects of combined exposures to aluminum and mercury in early life (infancy). *Environmental Research*, 188: 109734.
- Gürses, A., Açıkıldız, M., Güneş, K. and Gürses, M. S. (2016). Dyes and pigments. Springer, Berlin: pp 13-29.
- Mohd Suah, F. B., Ahmad, M. and Lee, Y. H. (2016). Kesan penambahan surfaktan tak-ionik kepada kompleks Al(III) -ESR dalam penentuan aluminium(III) akues secara spektrofotometri. *Sains Malaysiana*, 45: 1807-1814.
- Nizar, S. A., Satar, N. S. A., Amar, S. A. S., Abdullah, F. H., Mehamod, F. S., Suah, F. B. M. (2019). Fluorescence enhancement of Al^{3+} - sodium morin-5-sulfonate complex by imidazolium ionic liquid and its application in determination of Al^{3+} ions in an aqueous solution. *Jurnal Teknologi*, 81: 175-180.

7. Mohd Suah, F. B., Ahmad, M. and Lee, Y. H. (2014). Highly sensitive fluorescence optode based on polymer inclusion membranes for determination of $Al(III)$ ions. *Journal of Fluorescence*, 24: 1235-1243.
8. Chebotaryov, A. N., Snigur, D.V., Duboviy, V. P., Scherbakova, T. M., Bevziuk, K. V. and Nevmerjitcaia, K. S. (2017). The features of pyrocatechol violet complexation with $Mo(VI)$ and $W(VI)$ in solutions. The spectrophotometric determination of $Mo(VI)$ in multivitamins. *Methods and Objects of Chemical Analysis*, 12: 12-16.
9. Wang, X. D. and Wolfbeis, O. S. (2020). Fiber-optic chemical sensors and biosensors (2015-2019). *Analytical Chemistry*, 92: 397-430.
10. Makowka, A. and Pospiech, B. (2019). Synthesis of polymer inclusion membranes based on cellulose triacetate for recovery of lanthanum(III) from aqueous solutions. *Autex Research Journal*, 19: 288-292.
11. Ncib, S., Barhoumi, A., Bouguerra, W., Larchet, C., Dammak, L., Hamrouni, B. and Elaloui, E. (2018). Preparation and characterization of cellulose triacetate polymer inclusion membrane blended with acetylated kraft lignin: Effect of akl and application to the copper(II) extraction from acidic media. *Desalination and Water Treatment*, 104: 263-272.
12. Radzimska-Lenarcik, E., Pyszka, I. and Ulewicz, M. (2020). Separation of $Zn(II)$, $Cr(III)$, and $Ni(II)$ ions using the polymer inclusion membranes containing acetylacetone derivative as the carrier. *Membranes*, 10: 88.
13. Mohd Suah, F. B. and Ahmad, M. (2017). Preparation and characterization of polymer inclusion membrane based optode for determination of Al^{3+} ion. *Analytica Chimica Acta*, 951: 133-139.
14. Abdullah, F. H., Latif, N. A. A., Suah, F.B.M. and Mehamod, F.S. (2017). Sensitive fluorimetric determination of Al^{3+} ion based on the formation of ternary complex containing room temperature ionic liquid. *Journal of Luminescence*, 188: 267-274.
15. Du, X. and Xie, X. (2021). Ion-selective optodes: alternative approaches for simplified fabrication and signaling. *Sensors Actuators B: Chemical*, 335: 129368.
16. Mohd Suah, F. B. (2017). Preparation and characterization of a novel $Co(II)$ optode based on polymer inclusion membrane. *Analytical Chemistry Research*, 12: 40-46.
17. Denna, M. C. F. J., Camitan, R. A. B., Yabut, D. A. O., Rivera, B. A. and Coó, L. D. (2018). Determination of $Cu(II)$ in environmental water samples using polymer inclusion membrane-TAC optode in a continuous flow system. *Sensors Actuators B: Chemical*, 260: 445-451.
18. Khajehsharifi, H., Bordbar, M. M. and Esfandiary, P. (2018). Design and evaluation of a novel bismuth optical sensor using PC-ANN application. *Analytical and Bioanalytical Chemistry Research*, 5: 159-169.
19. Miller, J. N., and Miller, J. C. (2018). Statistics and chemometrics for analytical chemistry. 7th Edition. Pearson/Prentice Hall, Harlow: pp 1-30.
20. Mohd Suah, F. B., Mehamod, F. S. and Ahmad, M. (2017). Effect of non-ionic surfactants to the $Al(III)$ -morin complex and its application in determination of $Al(III)$ ions: a preliminary study. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 21: 793–800.
21. Ramadan, M. S., El-Mallah, N. M., Nabil, G. M. and Abd-Elmenem, S. M. (2019). Hydrophobic effect for anionic dye - cationic surfactant interaction in aqueous and mixed solvent. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 40: 1110–1120.
22. Anwar, Z. M., Ibrahim, I. A., Kamel, R. M., Abdel-Salam, E. T. and El-Asfoury, M. H. (2018). New highly sensitive and selective fluorescent terbium complex for the detection of aluminium ions. *Journal of Molecular Structure*, 1154: 272-279.
23. Yıldız, E., Sağmacı, Ş., Sağmacı, M. and Ülgen, A. (2017). Synthesis, characterization and application of a new fluorescence reagent for the determination of aluminum in food samples. *Food Chemistry*, 237: 942-947.

24. Nguyen, M. P., Kelly, S. P., Wydallis, J. B. and Henry, C. S. (2020). Read-by-eye quantification of aluminum (III) in distance-based microfluidic paper-based analytical devices. *Analytica Chimica Acta*, 1100: 156-162.
25. Harris, D. C. and Lucy, C. A. (2020). Quantitative chemical analysis. 10th Edition. Freeman WH, New York: pp 99-126.

MJAS Vol 25 No 2 (2021)